

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-10268 (P2000-10268A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 10268(P2000 - 10268A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 1 月 14 日 (2000. 1. 14)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 January 14 day (2000.1.14)

(54) 【発明の名称】 感光性ペーストならびにそれを用いたプラズマディスプレイの製造方法およびプラズマディスプレイ用部材

(54) [Title of Invention] PHOTSENSITIVE PASTE AND MANUFACTURING METHOD OF PLASMA DISPLAY WHICH USES THAT AND MEMBER FOR THE PLASMA DISPLAY.

(51) 【国際特許分類第 7 版】

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

G03F 7/004 501

G03F 7/004 501

511

511

G03C 8/14

G03C 8/14

H01J 9/02

H01J 9/02

11/02

11/02

general formula

【F I】

[FI]

G03F 7/004 501

G03F 7/004 501

$R^1R^3N-L-NR^2R^4$

511

511

$R^1, R^2 = \text{ethylenically unsaturated hydrocarbon}$

G03C 8/14

G03C 8/14

$R^3, R^4 = H, C_1-22 \text{ (unsaturated)}$

H01J 9/02 F

H01J 9/02 F

11/02 B

11/02 B

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 13

[Number of Claims] 13

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 11

[Number of Pages in Document] 11

(21) 【出願番号】 特願平 11-102315

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 102315

(22) 【出願日】 平成 11 年 4 月 9 日 (1999. 4. 9)

(22) [Application Date] 1999 April 9 day (1999.4.9)

(31) 【優先権主張番号】 特願平 10-110406

(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 110406

(32) 【優先日】 平成 10 年 4 月 21 日 (1998. 4. 2)

(32) [Priority Date] 1998 April 21 day (1998.4.21)

1)

(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000003159

[Applicant Code] 00000 31 59

【氏名又は名称】 東レ株式会社

[Name] TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 草野 一孝

[Name] Kusano Kazutaka

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 池田 憲正

[Name] Ikeda Norimasa

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 堀内 健

[Name] Horiuchi health

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ

(57) 【要約】

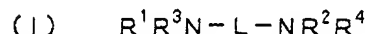
(57) [Abstract]

【課題】 高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を低コストで可能にする感光性ペーストを提供する。

[Problem] Patterning of high aspect ratio and high precision photosensitive paste which with low cost is made possible is offered.

【解決手段】 無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストにおいて、該感光性有機成分が、下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。

[Means of Solution] In photosensitive paste which designates inorganic microparticle and photosensitive organic component as essential ingredient, the said photosensitive organic component, photosensitive paste which designates that compound which is shown with below-mentioned General Formula (I) is included as feature.



【式中、 R^1 、 R^2 は、エチレン性不飽和基を有する置換基であり、 R^3 、 R^4 は、エチレン性不飽和基を有する置換基、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれたものであり、同じであっても異なってもよい。Lは、2価の連結基を示す。】

(I) $R^1 R^3 N - L - N R^2 R^4$
[In Formula, R^1 and R^2 to be substituent which possesses the ethylenically unsaturated group, R^3 and R^4 to be something which is chosen from substituent, hydrogen atom, carbon number 1 to 20 alkyl group, aryl group and aralkyl group which possess ethylenically unsaturated group be same and differing, it is possible to be. L shows connecting group of divalent.]

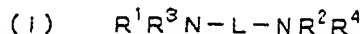
【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストにおいて、該感光性有機成分が、下記一

[Claim 1] In photosensitive paste which designates inorganic microparticle and photosensitive organic component as essential

般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。



【式中、 R^1 、 R^2 は、エチレン性不飽和基を有する置換基であり、 R^3 、 R^4 は、エチレン性不飽和基を有する置換基、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれたものであり、同じであっても異なっているもよい。Lは、2価の連結基を示す。】

【請求項2】前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が全て $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CHOCH_2$ である請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項3】一般式(1)で示される化合物を前記感光性有機成分中に10～80重量%含む請求項1または請求項2に記載の感光性ペースト。

【請求項4】紫外線吸収剤としてベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、インドール系化合物から選ばれた化合物をさらに含む請求項1～3のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項5】膜厚50 μ mにおける感光性ペースト被膜の透過限界波長が400nm以上である請求項1～4のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項6】膜厚50 μ mにおける感光性ペースト被膜の波長傾斜幅が50nm以下である請求項5に記載の感光性ペースト。

【請求項7】酸化防止剤をペースト中に0.01～30重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項8】無機微粒子として平均屈折率が1.5～1.65の範囲にあるガラス粉末を用いる請求項1～7のいずれかに記載の感光性ペースト。

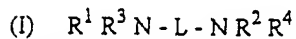
【請求項9】無機微粒子として酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも1種類を3～10重量%含むガラス粉末を用いる請求項1～8のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項10】ガラス粉末が酸化物換算表記で

酸化リチウム : 3～10重量%

酸化ケイ素 : 10～30重量%

ingredient, the said photosensitive organic component, photosensitive paste which designates that compound which is shown with below-mentioned General Formula (I) is included as feature.



[In Formula, R^1 and R^2 to be substituent which possesses the ethylenically unsaturated group, R^3 and R^4 to be something which is chosen from substituent, hydrogen atom, carbon number 1 to 20 alkyl group, aryl group and aralkyl group which possess ethylenically unsaturated group be same and differing, it is possible to be. L shows connecting group of divalent.]

[Claim 2] In aforementioned General Formula (I), R^1 , R^2 , R^3 and the R^4 are all $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CHOCH_2$, photosensitive paste which is stated in Claim 1.

[Claim 3] Photosensitive paste which 10 to 80 weight % includes compound which is shown with the General Formula (I) in aforementioned photosensitive organic component, states in Claim 1 or Claim 2.

[Claim 4] Photosensitive paste which furthermore includes compound which is chosen from the benzophenone type compound, cyanoacrylate compound, benzotriazole type compound and indole compound, as ultraviolet absorber states in any of Claim 1 to 3.

[Claim 5] Transmission limiting wavelength of photosensitive paste coating in film thickness 50 μ m is 400 nm or greater, photosensitive paste which is stated in any of Claims 1 through 4.

[Claim 6] Wavelength slope width of photosensitive paste coating in film thickness 50 μ m is 50 nm or less, photosensitive paste which is stated in Claim 5.

[Claim 7] Antioxidant in paste 0.01 to 30 weight % photosensitive paste which is stated in the any of Claim 1 to 6 which is contained.

[Claim 8] Photosensitive paste which is stated in any of Claim 1 to 7 which uses the glass powder which for range of 1.5 to 1.65 has average index of refraction as inorganic microparticle.

[Claim 9] Photosensitive paste which uses glass powder which inside at least 1 kind of lithium oxide, the sodium oxide and potassium oxide 3 to 10 weight% is included as inorganic fine particle, states in the any of Claim 1 to 8.

[Claim 10] Glass powder, with oxide-converted

Lithium oxide : 3 to 10 wt%

Silicon oxide : 10 to 30 wt%

酸化硼素 : 20～40重量%

Boron oxide : 20 to 40 wt%

酸化バリウム : 2～15重量%

Barium oxide : 2 to 15 wt%

酸化アルミニウム : 10～25重量%

Aluminum oxide : 10 to 25 wt%

を含有する請求項 8 または請求項 9 に記載の感光性ペースト。

Photosensitive paste which is stated in Claim 8 or Claim 9 which is contained.

【請求項 11】 ガラス粉末のガラス転移点が 430～500℃、軟化点が 470～580℃である請求項 8～10 のいずれかに記載の感光性ペースト。

[Claim 11] Glass transition temperature of glass powder being 430 to 500 °C, softening point is 470 to 580 °C, the photosensitive paste which is stated in any of Claim 8 to 10.

【請求項 12】 感光性ペーストを基板上に塗布し乾燥した後、フォトリソグラフィ法でパターンを形成し、該パターンを焼成して隔壁を形成する工程を含むプラズマディスプレイの製造方法であって、感光性ペーストに請求項 1～11 のいずれか記載の感光性ペーストを用いることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

[Claim 12] Photosensitive paste is applied on substrate and after drying, pattern is formed with photolithography method, it calcines said pattern and being a manufacturing method of the plasma display which includes step which forms barrier, it designates that it uses photosensitive paste which in photosensitive paste it states in any of the Claim 1 to 11 as feature, manufacturing method of plasma display.

【請求項 13】 請求項 1～11 のいずれか記載の感光性ペーストを用いて製造したことを特徴とするプラズマディスプレイ用部材。

[Claim 13] Member for plasma display which designates that it produces making use of photosensitive paste which is stated in any of Claim 1 to 11 as feature.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明の感光性ペーストは、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとする各種のディスプレイ、回路材料などのパターン加工およびその形成に用いられる。

[Technological Field of Invention] Photosensitive paste of this invention, various display which begin plasma display and the plasma addressed liquid crystal display, is used for circuit material or other patterning and its formation.

【0002】

[0002]

【従来の技術】 近年、回路材料やディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工の技術が望まれている。特に、プラズマディスプレイの隔壁形成には、ガラスなどの無機材料を高精度かつ高アスペクト比でパターン加工ができる材料が望まれている。

[Prior Art] Recently, in circuit material and display, miniature * resolution increase is advanced, technology of patterning is desired attendant upon that. Especially, in barrier formation of plasma display, glass or other inorganic material material which can do patterning with high precision and large aspect ratio is desired.

【0003】 従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながら、スクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

[0003] Until recently, when patterning of inorganic material is done, screen printing due to the paste which consists of inorganic powder and organic binder is mainly used. But, as for screen printing there was a deficiency that cannot be formed the pattern where precision is high.

【0004】 この問題を改良する方法として、特開平 1-296534 号公報、特開平 2-165538 号公報、特開平 5-342992 号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術でパターンを形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られないために、例えば 80 μm を越えるような厚みのものを

[0004] With Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 2965 34 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 165538 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 342992 disclosure, method which forms the pattern with photolithography technology making use of photosensitive paste is proposed as method which improves this problem. But, when because barrier of large aspect ratio and high resolution is not

パターン加工する場合、複数回の加工工程（塗布、露光、現像）を必要とするため、工程が長くなる欠点があった。

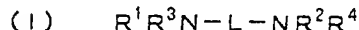
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、高アスペクト比かつ高精細度のパターン加工を1回の加工工程で可能にする感光性ペーストを鋭意検討したが、例えば80μmを超えるような厚みのものをパターン加工する場合、感度が低く、多くの露光量を必要とするため、作業性が悪いという欠点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストに、特定の光重合性モノマーを含有させることにより、高感度な感光性ペーストが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストにおいて、該感光性有機成分が、下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする感光性ペーストによって達成される。



【式中、 R^1 、 R^2 は、エチレン性不飽和基を有する置換基であり、 R^3 、 R^4 は、エチレン性不飽和基を有する置換基、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれたものであり、同じであっても異なってもよい。Lは、2価の連結基を示す。】

また本発明は、感光性ペーストを基板上に塗布し乾燥した後、フォトリソグラフィ法でパターンを形成し、該パターンを焼成して隔壁を形成する工程を含むプラズマディスプレイの製造方法であって、感光性ペーストに上記の感光性ペーストを用いることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法である。

【0008】また本発明は、上記の感光性ペーストを用いて製造したことを特徴とするプラズマディスプレイ用部材である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の感光性ペーストは、無機微粒子と感光性有機成分からなり、フォトリソグラフィを用

acquired because sensitivity or resolution of photosensitive paste is low, patterning it does those of the kind of thickness which exceeds for example 80 μm, because process (Application, and development) of the multiple times is needed, there was a deficiency where step becomes long.

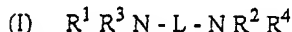
[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] Patterning of large aspect ratio and high resolution photosensitive paste which with process of the one time is made possible diligent investigation it did these inventors, but, when the patterning it does those of kind of thickness which exceeds for example 80 μm, the sensitivity is low, because many exposure dose are needed, there was a deficiency that workability is bad.

[0006]

[Means to Solve the Problems] These inventors in photosensitive paste which designates inorganic microparticle and photosensitive organic component as the essential ingredient, discovered fact that highly sensitive photosensitive paste is acquired by containing the specific photopolymerizable monomer, this invention reached to completion on basis of this knowledge.

[0007] As for namely, this invention, said photosensitive organic component, designates that compound which is shown with below-mentioned General Formula (I) is included as feature in photosensitive paste which designates inorganic microparticle and photosensitive organic component as essential ingredient, it is achieved by photosensitive paste.



[In Formula, R^1 and R^2 to be substituent which possesses the ethylenically unsaturated group, R^3 and R^4 to be something which is chosen from substituent, hydrogen atom, carbon number 1 to 20 alkyl group, aryl group and aralkyl group which possess ethylenically unsaturated group be same and differing, it is possible to be. L shows connecting group of divalent.]

In addition this invention applies photosensitive paste on substrate and after drying, forms pattern with photolithography method, being a manufacturing method of plasma display which includes step which calcines said pattern and forms barrier, it is a manufacturing method of plasma display which designates that it uses above-mentioned photosensitive paste for photosensitive paste as feature.

[0008] In addition this invention is member for plasma display which designates that it produces making use of above-mentioned photosensitive paste as feature.

[0009]

[Embodiment of Invention] Calcining after pattern formation where photosensitive paste of this invention consists of the inorganic

いたパターン形成後に焼成を行って、無機物のパターンを形成するものである。

【0010】本発明における無機微粒子とは、ガラスやセラミックスの微粒子であり、特に有用となるのは、ガラス粉末を用いた場合である。

【0011】ガラス粉末としては、ガラス転移点430～500℃、軟化点が470～580℃のガラス粉末をペースト中に50重量%以上含有することによって、通常のディスプレイに用いられる基板上にパターン加工ができる。

【0012】このようなガラス転移点および軟化点を有し、かつガラス微粒子の屈折率が1.5～1.65になるように金属酸化物成分の配合を行うことで、有機成分の屈折率と整合させることができ、光散乱抑制による高精度のパターン加工が可能になる。例えば、酸化ケイ素：22、酸化アルミニウム：23、酸化硼素：33、酸化リチウム：9、酸化マグネシウム：7、酸化バリウム：4および酸化亜鉛2（重量%）からなるガラス粉末は、ガラス転移点：490℃、軟化点：528℃そしてg線波長（436nm）における屈折率：1.59であり、本発明の無機微粒子として使用する条件を満足するものである。

【0013】本発明の感光性ペーストとして好ましいガラス粉末は下記の組成を含有するものである。

酸化リチウム : 3～10重量%

酸化ケイ素 : 10～30重量%

酸化硼素 : 20～40重量%

酸化バリウム : 2～15重量%

酸化アルミニウム : 10～25重量%

酸化リチウムを3～10重量%含有するガラス粉末を用いることによって、熱軟化温度、熱膨張係数のコントロールが容易になるだけでなく、ガラスの平均屈折率を低くするため、有機成分との屈折率差を小さくすることが容易になる。アルカリ金属の酸化物の添加量はペーストの安定性を向上させるためには、10重量%以下が好ましく、より好ましくは8重量%以下である。

【0014】上記の組成において、酸化リチウムの代わりに、酸化ナトリウム、酸化カリウムを用いてもよいが、ペーストの安定性の点で酸化リチウムが好ましい。酸化カリウムを用いた場合は、比較的少量の添加でも屈折率の制御ができる利点があることから、アルカリ金属酸化物の中でも、酸化リチウムと酸化カリウムの添加が有効である。そ

microparticle and photosensitive organic component, uses photolithography, it is something which forms the pattern of inorganic substance.

[0010] Inorganic microparticle in this invention is microparticle of glass or ceramic, fact that especially it becomes useful is, when glass powder is used.

[0011] As glass powder, it can make patterning on substrate which is used for the conventional display glass transition temperature 430 to 500 °C and softening point glass powder of 470 to 580 °C 50 weight % or more by containing in paste.

[0012] It possesses this kind of glass transition temperature and softening point, at same time in order for index of refraction of glass fine particle to become 1.5 to 1.65, by fact that it combines metal oxide component, index of refraction of organic component it can adjust, patterning of high precision due to light scattering suppression becomes possible. glass powder which consists of for example silicon oxide :22, aluminum oxide :23, boron oxide :33, the lithium oxide :9, magnesium oxide :7, barium oxide :4 and zinc oxide 2(weight %) is index of refraction :1.59, in glass transition temperature :490 °C, the softening point :528 °C and g-line wavelength (436 nm) is something which satisfies condition which you use as inorganic fine particle of this invention.

[0013] Desirable glass powder is something which contains below-mentioned composition as photosensitive paste of this invention.

Lithium oxide : 3 to 10 wt%

Silicon oxide :10 to 30 weight %

Boron oxide :20 to 40 wt%

Barium oxide : 2 to 15 wt%

Aluminum oxide :10 to 25 wt%

By using glass powder which lithium oxide 3 to 10 weight % is contained, control of the heat softening temperature and thermal expansion coefficient not only becoming easy, because average index of refraction of the glass can be made low, it becomes easy to make refractive index difference of the organic component small. As for addition quantity of oxide of alkali metal in order stability of the paste to improve, 10 wt% or less is desirable, it is a more preferably 8 wt% or less.

[0014] In above-mentioned composition, in place of lithium oxide, making use of the sodium oxide and potassium oxide it is good, but lithium oxide is desirable in the point of stability of paste. When potassium oxide is used, addition of relatively small amount and from fact that it is benefit which can control index of refraction, addition of lithium oxide and the potassium oxide is

の場合、アルカリ金属酸化物を合計で3～10重量%含有するガラス粉末を用いることが好ましい。

[0015] 酸化ケイ素は10～30重量%の範囲で配合することが好ましく、10重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、また熱膨張係数が所望の値から外れ、ガラス基板とのミスマッチが起こりやすい。また、30重量%以下にすることによって、軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

[0016] 酸化硼素は20～40重量%の範囲で配合することが好ましい。40重量%を越えるとガラスの安定性が低下する。酸化硼素はガラス粉末を800～1200℃付近の温度で溶解するため、およびガラスペーストの焼き付け温度を酸化ケイ素が多い場合でも電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を損なうことないように焼き付け温度を540～610℃の範囲に制御するために配合される。20重量%未満では絶縁層の強度が低下し、ガラスの安定性が低下する。

[0017] 酸化バリウムは2～15重量%の範囲で配合することが好ましい。2重量%未満では、ガラス焼き付け温度および電気絶縁性を制御するのが難しくなる。また、15重量%を越えるとガラス層の安定性や緻密性が低下する。

[0018] 酸化アルミニウムは10～25重量%の範囲で配合するのが好ましい。酸化アルミニウムはガラスの歪み点を高めるために添加される。10重量%未満ではガラス層の強度が低下する。25重量%を越えるとガラスの耐熱温度が高くなり過ぎてガラス基板上に焼き付けが難しくなる。また、緻密な絶縁層が600℃以下の温度で得られ難くなる。

[0019] 酸化亜鉛は1.5～10重量%の範囲で配合することが好ましい。1.5重量%未満では、絶縁層の緻密性向上に効果がない。10重量%を越えるとガラス基板上に焼き付けする温度が低くなり過ぎて制御できなくなり、また絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

[0020] 酸化カルシウムは2～10重量%の範囲で配合するのが好ましい。ガラスを溶融し易くするとともに熱膨張係数を制御するのに添加される。2重量%より少ないと歪み点が低くなり過ぎる。

[0021] 酸化マグネシウムは1～10重量%の範囲で配合するのが好ましい。酸化マグネシウムは、ガラスを溶融し易くするとともに熱膨張係数を制御するために添加される。10重量%を越えるとガラスが失透し易くなりよくない。

effective in alkali metal oxide. In that case, alkali metal oxide 3 to 10 weight % it is desirable with total glass powder which is contained.

[0015] As for silicon oxide it is desirable to combine in range of 10 to 30 weight %, when it is under 10 weight %, fineness of glass layer, strength and the stability decrease, in addition thermal expansion coefficient comes off from desired value, thermal mismatch of glass substrate is easy to happen. In addition, softening point becomes low by making 30 wt% or less, there is another benefit where baking to glass substrate becomes possible.

[0016] As for boron oxide it is desirable to combine in range of 20 to 40 weight %. When it exceeds 40 weight %, stability of glass decreases. boron oxide in order to melt glass powder with temperature of 800 to 1200 °C vicinity, and even with when silicon oxide is many fineness or other electricity of electrically insulating property, strength, the thermal expansion coefficient and insulating layer, impairing machine and thermal characteristic will be is combined baking temperature of glass paste in order to control baking temperature in range of 540 to 610 °C. Under 20 weight % strength of insulating layer decreases, stability of the glass decreases.

[0017] As for barium oxide it is desirable to combine in range of 2 to 15 weight %. Under 2 wt%, those where glass baking temperature and electrically insulating property are controlled become difficult. In addition, when it exceeds 15 weight %, stability and fineness of the glass layer decrease.

[0018] As for aluminum oxide it is desirable to combine in range of 10 to 25 weight %. aluminum oxide is added in order to raise distortion point of glass. Under 10 weight % strength of glass layer decreases. When it exceeds 25 weight %, heat resistance temperature of glass becoming too high, baking becomes difficult on glass substrate. In addition, dense insulating layer becomes difficult to be acquired with temperature of 600 °C or below.

[0019] As for zinc oxide it is desirable to combine in range of 1.5 to 10 wt%. Under 1.5 wt%, there is not an effect in fineness improvement of the insulating layer. When it exceeds 10 wt%, temperature which is baked on glass substrate becoming too low, it cannot control and because or, in addition the insulating resistance becomes low, it is not desirable.

[0020] As for calcium oxide it is desirable to combine in range of 2 to 10 weight %. As it makes easy to melt glass, it is added in order to control the thermal expansion coefficient. When it is less than 2 wt%, distortion point becomes too low.

[0021] As for magnesium oxide it is desirable to combine in range of 1 to 10 weight %. magnesium oxide, as it makes easy to melt glass, is added in order to control thermal expansion coefficient. When it exceeds 10 weight %, glass devitrification is likely and to do is not good.

【0022】ガラス粉末には、プラズマの放電特性を劣化させる酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化イットリウムなどを含まないことが好ましい。含有した場合にも5重量%以下である。

【0023】また、ガラス粉末中に、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどを含有することができるが、その量は2重量%未満であることが好ましい。酸化ジルコニウムはガラスの軟化点、転移点および電気絶縁性を制御するのに効果がある。

【0024】ガラス粉末の作製法としては、例えば原料である酸化リチウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化硼素、酸化バリウムおよび酸化亜鉛などを所定の配合組成となるように混合し、900～1200℃で溶融後、急冷し、ガラスフリットにしてから粉砕して1～5μmの微細な粉末にする。原料は高純度の炭酸塩、酸化物、水酸化物などを使用できる。また、ガラス粉末の種類や組成によっては99.99%以上の超高純度なアルコキシドや有機金属の原料を使用し、ゾル・ゲル法で均質化に作製した粉末を使用すると高電気抵抗で緻密な気孔の少ない、高強度な絶縁層が得られるので好ましい。

【0025】上記において使用されるガラス粉末粒子径は、作製しようとするパターンの形状を考慮して選ばれるが、粉末は、50重量%粒子径（平均粒子径）が2～3.5μm、トップサイズ15μm以下であることが必要である。さらに、10重量%粒子径が0.6～1.5μm、90重量%粒子径が4～8μm、比表面積1.5～2.5m²/gを有していることが好ましい。より好ましくは平均粒子径2.5～3.5μm、比表面積1.7～2.4m²/gである。この範囲にあると紫外線露光時に光が十分透過し、上下で幅偏差の少ない隔壁パターンが得られる。平均粒子径2.0μm以下、比表面積2.5m²/gを越えると粉末が細くなり過ぎて露光時において光が散乱されて非露光部分を硬化するようになるので好ましくない。

【0026】本発明における感光性有機成分とは、感光性ペースト中の感光性有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことであり、ペースト中の5～50重量%含有することが好ましい。

【0027】有機成分は、感光性モノマ、感光性オリゴマ、感光性ポリマのうち少なくとも1種類から選ばれた感光性成分およびバインダ、上記紫外線吸収剤と酸化防止剤、有機染料、光重合開始剤、増感剤、増感助剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を必要に応じて加えることで構成されている。

[0022] Discharge property of plasma it is desirable in glass powder not to include the sodium oxide, potassium oxide and yttrium oxide etc which deteriorate. When it contains even, it is a 5 weight % or less.

[0023] In addition, in glass powder, titanium dioxide and zirconium oxide etc can be contained, but, as for quantity it is desirable to be under the 2 wt%. zirconium oxide softening point of glass, is an effect in order to control the transition temperature and electrically insulating property.

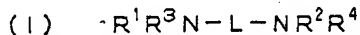
[0024] As production method of glass powder, in order to become specified blend composition, to mix the lithium oxide, silicon oxide, aluminum oxide, boron oxide, barium oxide and zinc oxide etc which are a for example starting material, after melting, quench to do with 900 to 1200 °C, to the glass frit after powder fragment doing, it makes microscopic powder of 1 to 5 μm. starting material carbonate of high purity, can use oxide and hydroxide etc. In addition, ultrahigh purity of 99.99 % or higher to use starting material of alkoxide and the organometal depending upon types and composition of glass powder, when the powder which with sol-gel method is produced in homogenization is used the dense air hole it is little with high electrical resistance, because highly strong insulating layer is acquired, it is desirable.

[0025] Glass powder particle diameter which is used in description above is chosen, considering the shape of pattern which it tries to produce, but as for the powder, it is necessary for 50 weight % particle diameter (average particle diameter) to be 2 to 3.5 μm and top size 15 μm or less. Furthermore, 10 weight % particle diameter it is desirable for 0.6 to 1.5 μm and 90 weight % particle diameter to have had 4 to 8 μm and specific surface area 1.5 to 2.5 m²/g. It is a more preferably average particle diameter 2.5 to 3.5 μm and a specific surface area 1.7 to 2.4 m²/g. When there is this range, light fully transmits at time of the ultraviolet light exposure, barrier pattern whose linewidth difference is little with top and bottom is acquired. When it exceeds average particle diameter 2.0 μm or less and specific surface area 2.5 m²/g, powder becoming too small, light scattering being done in when exposing, because it reaches the point where unexposed part is hardened it is not desirable.

[0026] Photosensitive organic component in this invention is photosensitive organic component (portion which excludes inorganic component from paste.) in photosensitive paste, 5 to 50 wt% in the paste it is desirable to contain.

[0027] Organic component, photosensitive component and binder, above-mentioned ultraviolet absorber and the antioxidant, organic dye, photoinitiator, sensitizer, sensitization auxiliary agent, plasticizer, the viscosity improver, organic solvent, dispersant, according to need consists organic or inorganic which are chosen from inside at least 1 kind of photosensitive monomer, photosensitive oligomer and the photosensitive polymer precipitation prevention agent or other additive component by fact that it adds.

【0028】高感度の感光性ペーストを得るために、本発明の感光性有機成分には、下記一般式 (I) で示される化合物が含まれる。

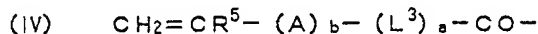
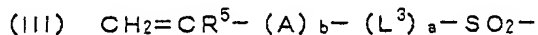
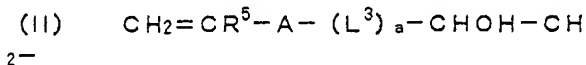


[式中、 R^1 、 R^2 は、エチレン性不飽和基を有する置換基であり、 R^3 、 R^4 は、エチレン性不飽和基を有する置換基、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれたものであり、同じであっても異なってもよい。Lは、2価の連結基を示す。]

$R^1 \sim R^4$ は水素原子の一部が、置換基によって置換されていてもよい。そのような置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基が挙げられる。好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、フェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、*p*-ブromoフェニル基、*p*-トリル基、*o*-トリル基、ベンジル基などが挙げられる。

【0029】2価の連結基Lは、好ましくは、一般式 $-(L^1)_p-(L^2)_q-$ で示される。式中、 L^1 は、炭素数1～20の環式又は非環式のアルキレン、アリーレン、アルキレンから選ばれたもので、前記 $R^1 \sim R^4$ と同様に、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基などで置換されていてもよい。 L^2 は、 $-O-E^1-$ 、 $-S-E^2-$ 、 $-NH-E^3-$ 、 $-CO-O-E^4-$ 、 $-SO_2-NH-E^5-$ などで、 E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 、 E^5 は、上記のアルキレン、アリーレン、アラルキレンから選ばれたものである。 p は1以上の整数、 q は0又は1以上の整数を示す。より好ましくは、 p は1であり、 L^1 は、炭素数1～6のアルキレン、 L^2 は $-O-E^1-$ または $-NH-E^3-$ で、 E^1 、 E^3 は、炭素数1～6のアルキレンである。

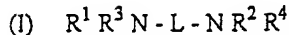
【0030】エチレン性不飽和基を含有する置換基としては、下記一般式 (II)、(III) または (IV) で示される置換基が挙げられる。



式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基である。Aは、 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、または置換又は無置換のフェニレン基である。 L^3 は、前記Lと同じ定義である。 a 、 b は0または1を示す。なかでも、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CHOHC(H)CH_2-$ が最も好ましい。

ISTA's Converted Kokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intscience.com> Tel:800-430-5727)

[0028] In order to obtain photosensitive paste of high sensitivity, compound which is shown with below-mentioned General Formula (I) is included in photosensitive organic component of this invention.

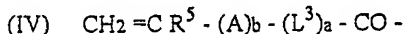
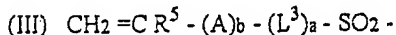
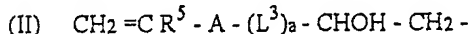


[In Formula, R^1 and R^2 to be substituent which possesses the ethylenically unsaturated group, R^3 and R^4 to be something which is chosen from substituent, hydrogen atom, carbon number 1 to 20 alkyl group, aryl group and aralkyl group which possess ethylenically unsaturated group be same and differing, it is possible to be. L shows connecting group of divalent.]

As for R^1 to R^4 portion of hydrogen atom, with substituent optionally substitutable. As that kind of substituent, you can list carbon number 1 to 6 alkyl group, halogen atom, hydroxy group and aryl group. You can list preferably, hydrogen atom, methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, the isopropyl group, *n*-butyl group, *s*-butyl group, hydroxypropyl group, chloromethyl group, bromomethyl group, the phenyl group, *p*-hydroxyphenyl group, *p*-bromophenyl group, *p*-tolyl group, *o*-tolyl group and benzyl group etc.

[0029] Connecting group L of divalent, is shown with preferably and General Formula $-(L^1)_p-(L^2)_q-$. In Formula, as for L^1 , alkylene of carbon number 1 to 20 cyclic or acyclic, being something which is chosen from arylene and alkylene, in the same way as aforementioned R^1 to R^4 , optionally substitutable with such as carbon number 1 to 6 alkyl group, halogen atom, hydroxy group and aryl group. As for L^2 , it is, as for E^1 , E^2 , E^3 , the E^4 and E^5 , above-mentioned alkylene, something which with such as $-O-E^1-$ is chosen from arylene and aralkylene, $-S-E^2-$, $-NH-E^3-$, $-CO-O-E^4-$ and $-SO_2-NH-E^5-$. As for p integer of 1 or more, as for q integer of the 0, 1 or more is shown. more preferably and p are 1, as for L^1 , as for the carbon number 1 to 6 alkylene and L^2 with $-O-E^1-$ or $-NH-E^3-$, as for E^1 and the E^3 , are carbon number 1 to 6 alkylene.

[0030] You can list substituent which is shown with below-mentioned General Formula (II), (III) or (IV) as substituent which contains ethylenically unsaturated group.



In Formula, R^5 is hydrogen atom or methyl group. A, is $-CO-O-$, $-CO-NH-$ or substituted or unsubstituted phenylene group. L^3 is same definition as aforementioned L. a , b shows 0 or 1. $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CHOHC(H)CH_2-$ is most desirable even among them.

[0031] 化合物(1)を作成するには、エチレン性不飽和基を有するグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸無水物をアミノ化合物と反応せればよい。該アミノ化合物1モルに対して、添加するエチレン性不飽和基含有化合物は、最低2モルであり、最高は該アミノ化合物の全活性水素と反応しうるモル数である。複数のエチレン性不飽和基含有化合物を混合して用いてもよい。

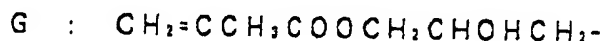
[0032] 化合物(1)の具体例を表1に示すが、これらに限定されるわけではない。また、これらの化合物は混合して用いてもよい。適切な露光量を得るためには、化合物(1)の添加量は、感光性有機成分中の10~80重量%であることが好ましい。

[0033]

[表1]

表1

	感光性モノマー
A	$G_2N-CH_2CH_2-NG_2$
B	$G_2N-(CH_2)_6-NG_2$
C	$G_2N-(CH_2CH_2O)_4-CH_2CH_2-NG_2$
D	$G_2N-(CH_2CH_2O)_4-CH_2CH_2-NG_2$
E	$G_2N-CHCH_3-(OCH_2CHCH_3)_3-NG_2$
F	$G_2N-(CH_2CH_2NG)_2-CH_2CH_2-NG_2$



[0034] 本発明においては、必要に応じて、一般式(1)で示されるモノマー以外のエチレン性不飽和基含有モノマーを用いることができる。このようなモノマーの例としては、1個以上の光重合可能な(メタ)アクリレート基またはアリル基を有するモノマーなどが挙げられる。これらの具体例としては、アルコール類(例えばエタノール、プロパノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなど)のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、カルボン酸(例えば酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸など)とアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジル、またはテトラグリシジルメタキシリレンジアミンとの反応生成物、アミド誘導体(例えば、アクリルアミド、メタクリルア

[0031] Compound (I) is drawn up, if glycidyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid chloride and (meth)acrylic acid anhydride etc which possess ethylenically unsaturated group it should have reacted with amino compound. Vis-a-vis said amino compound 1 mole, ethylenically unsaturated group-containing compound which is added is minimum 2 mole, maximum number of moles which can react with total activity hydrogen of said amino compound. Mixing ethylenically unsaturated group-containing compound of multiple, it is possible to use.

[0032] Embodiment of compound (I) is shown in Table 1, but it is not case that it is limited in these. In addition, mixing, it is possible to use these compound. In order to obtain appropriate exposure dose, as for addition quantity of the compound (I), it is desirable to be a 10 to 80 wt% in photosensitive organic component.

[0033]

[Table 1]

[0034] Regarding to this invention, you can use ethylenically unsaturated group-containing monomer other than monomer which is shown with according to need and General Formula (I). As example of this kind of monomer, you can list monomer etc which possesses photopolymerizable (meth)acrylate group or allyl group of one or more. As these embodiment, acrylic acid or methacrylic acid ester of alcohols (Such as for example ethanol, propanol, hexanol, octanol, cyclohexanol, glycerin, trimethylolpropane and pentaerythritol), carboxylic acid (Such as for example acetic acid, propanoic acid, benzoic acid, acrylic acid, methacrylic acid, succinic acid, maleic acid, phthalic acid, tartaric acid and citric acid) with reaction product of glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl or tetra glycidyl meta xylylene diamine. amide derivative (Such as for example acrylamide, methacrylamide, N-methylol

ミド、N-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドなど)、エポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との反応物などを挙げることができる。また、多官能モノマーにおいて、不飽和基は、アクリル、メタクリル、アリル基が混合して存在してもよい。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

【0035】本発明に用いる光重合開始剤は、ラジカル種を発生するものから選んで用いられる。光重合開始剤の具体的な例として、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,3-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、 β -クロロアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2- (o-メトキシカルボニル) オキシム、1-フェニルプロパンジオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1,3-ジフェニルプロパンジオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、2-メチル- [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モルフォリノー1-プロパノン、ナフタレンスルフォニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソプロピロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファークイノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイルおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどが挙げられる。

【0036】本発明では、これらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、感光性成分に対し、0.05~10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1~10重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎる場合には、露光部の残存率が小さくなるおそれがある。

【0037】光重合開始剤と共に増感剤を使用し、感度を向上させたり、反応に有効な波長範囲を拡大することができる。

acrylamide and methylene bis acrylamide), epoxy compound and reaction product etc of acrylic acid or methacrylic acid can be listed. In addition, unsaturated group, acrylic, methacryl and allyl group mixing, may exist in polyfunctional monomer. It is possible to use these with alone, combining, to use it is possible.

[0035] Photoinitiator which is used for this invention is used choosing from those which generate radical type. concrete example of photoinitiator doing, benzophenone, o-benzoyl methyl benzoate, 4,4-bis (dimethylamino) benzophenone, 4,4-bis (diethyl amino) benzophenone, 4,4-di chloro benzophenone, 4-benzoyl-4-methylphenyl ketone, dibenzyl ketone, fluorenone, 2,3-di ethoxy acetophenone, 2,2-di methoxy-2-phenyl-2-phenyl acetophenone, 2-hydroxy-2-methyl propiophenon, p-t-butyl dichloro acetophenone, thioxanthone, 2-methylthioxanthone, 2-chloro thioxanthone, 2-isopropyl thioxanthone, diethyl thioxanthone, benzyl, benzyl dimethyl ketal, benzyl methoxyethyl acetal, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin butyl ether, anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 2-amino anthraquinone, β -chloro anthraquinone, anthrone, benzanthrone, di benz suberone, methylene anthrone, the 4-azido benzal acetophenone, 2,6-bis (p-azido benzilidene) cyclohexane, 2,6-bis (p-azido benzilidene)-4-methyl cyclohexanone and 2-phenyl-1,2-pig dion-2-(o-methoxycarbonyl) oxime, 1-phenyl propane dion-2-(o-ethoxy carbonyl) oxime, the 1,3-di phenyl propanetion-2-(o-ethoxy carbonyl) oxime and 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, you can list naphthalene sulfonyl chloride, the quinoline sulfonyl chloride, N-phenylthio acridone, 4,4-azobisisobutyronitrile, biphenyl disulfide, benzthiazole disulfide, triphenylphosphine, the camphorquinone, carbon tetrabromide, tribromophenyl sulfone, benzoyl peroxide and eosin, methylene blue or other photoreduction dye and the ascorbic acid and combination etc of triethanolamine or other reductant.

[0036] These one, two or more kinds you can use with this invention. photoinitiator is added in range of 0.05 to 10 weight% vis-avis photosensitive component, it is a more preferably and a 0.1 to 10 weight%. When quantity of polymerization initiator is too small, when photosensitivity becomes the deficiency, quantity of photoinitiator is many, there is a possibility the residue ratio of exposed part becoming small.

[0037] With photoinitiator you can use sensitizer, sensitivity can improve, can expand effective wavelength range to reaction.

【0038】増感剤の具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-カルボニルビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられる。

【0039】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は感光性成分に対して通常0.05~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなる恐れがある。

【0040】感光性ペーストを構成する有機成分として、光反応で形成される硬化物の物性の向上やペーストの粘度の調整などの役割を果たす成分としてオリゴマーまたはポリマーが用いられる。そのオリゴマーまたはポリマーは、炭素-炭素2重結合を有する化合物から選ばれた成分の重合または共重合により得られる。

【0041】共重合するモノマーとしては、不飽和カルボン酸などの不飽和酸を共重合することによって、感光後にアルカリ水溶液での現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸またはこれらの酸無水物などが挙げられる。

【0042】こうして得られた側鎖にカルボキシル基などの酸性基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が180を越えると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が50以下になると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くするこ

[0038] As embodiment of sensitizer, 2,4-di ethyl thioxanthone, isopropyl thioxanthone, 2,3-bis(4-di ethylamino benzal) cyclopentanone, 2,6-bis(4-di methylamino benzal) cyclohexanone, the 2,6-bis(4-di methylamino benzal)-4-methyl cyclohexanone, Michler's ketone, 4,4-bis(diethyl amino) benzophenone, 4,4-bis(dimethylamino) chalcone, 4,4-bis(diethyl amino) chalcone, p-di methylamino cinnamylidene indanone, thep-di methylamino benzilidene indanone, 2-(p-di methylamino phenyl vinylene) isonaphthothiazole, 1,3-bis(4-di methylamino phenyl vinylene) isonaphthothiazole, 1,3-bis(4-di methylamino benzal) acetone, 1,3-carbonyl bis(4-di ethylamino benzal) acetone, 3,3-carbonyl bis(7-di ethylamino coumarin) and theN-phenyl-N-ethyl ethanolamine, you can list N-phenyl ethanolamine, N-tolyl diethanolamine, isoamyl dimethylamino benzoate, the isoamyl diethylamino benzoate, 3-phenyl-5-benzoyl thio tetrazole and 1-phenyl-5-ethoxy carbonyl thio tetrazole etc.

[0039] These one, two or more kinds you can use with this invention. Furthermore, in sensitizer as photoinitiator there are some which can be used. When sensitizer is added to photosensitive paste of this invention, usually addition quantity is 0.05 to 10 weight% and more preferably 0.1 to 10 weight% vis-a-vis photosensitive component. Quantity of sensitizer is too small, effect which improves is not shown photosensitivity, if quantity of sensitizer is too multi, there is a possibility residue ratio of exposed part becoming small.

[0040] Improvement of property of cured product which is formed with photoreaction as organic component which forms photosensitive paste, adjustment of viscosity of paste, can use oligomer or polymer as component which carries out or other role, oligomer or polymer is acquired by polymerization or copolymerization of component which is chosen from the compound which possesses carbon-carbon double bond.

[0041] After being exposed to light developing behavior with aqueous alkali solution it can improve by copolymerizing unsaturated carboxylic acid or other unsaturated acid as monomer which it copolymerizes. As concrete example of unsaturated carboxylic acid, you can list acrylic acid, methacrylic acid, the itaconic acid, crotonic acid, maleic acid, fumaric acid and vinyl acetic acid or these acid anhydride etc.

[0042] In this way, as for acid number (AV) of polymer or oligomer which possesses the carboxyl group or other acidic group in side chain which is acquired 50 to 180, furthermore range of 70 to 140 is desirable. When acid number exceeds 180, development tolerance becomes narrow. In addition, when acid number becomes 50 or below, because it reaches the point where solubility for

とになり露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくくなる。

【0043】以上に示したポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性をもつ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。

【0044】好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。

【0045】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0046】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジールエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジールエーテル、クロトン酸グリシジールエーテル、イソクロトン酸グリシジールエーテルなどが挙げられる。

【0047】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネートなどがある。また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、0.5～1モル等量付加させることが好ましい。

【0048】本発明では、分子内にカルボキシル基と不飽和2重結合を含有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%を有機成分中に含有させることを特徴とする。

【0049】バインダ成分が必要な場合にはポリマーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、ブチルメタクリレート樹脂などを用いることができる。このバインダ成分の高屈折率化を行うことも、感光性有機成分の高屈折率化に効果的である。

【0050】本発明では酸化防止剤を添加することが重要である。酸化防止剤とは、ラジカル連鎖禁止作用、三重項の消去作用、ハイドロパーオキシドの分解作用をもつものである。

【0051】感光性ペーストは多くのガラス微粒子成分を

developer of unexposed part decreases it comes to the point of making developer concentration dense peeling occurs to exposed part, the high resolution pattern becomes difficult to be acquired.

[0043] You can use by adding to side chain or molecule end, have photosensitive as the photosensitive polymer and photosensitive oligomer which vis-a-vis polymer or oligomer which are shown above, photoreactive group.

[0044] Desirable photoreactive group is something which possesses ethylenically unsaturated group. As ethylenically unsaturated group, you can list vinyl group, allyl group, acrylic group and the methacrylyl group etc.

[0045] Method which adds this kind of side chain to oligomer or polymer addition reaction doing the ethylenically unsaturated compound and acrylic acid chloride, methacrylic acid chloride or allyl chloride which possess the glycidyl group and isocyanate group, mercapto group in polymer, vis-a-vis amino group, the hydroxy group and carboxyl group, is a method which it makes.

[0046] You can list glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, glycidyl ethyl acrylate, crotonyl glycidyl ether, the glycidyl crotonate ether and glycidyl isocrotonate ether etc as ethylenically unsaturated compound which possesses glycidyl group.

[0047] There is a (meth)acryloyl isocyanate and a (meth)acryloyl ethyl isocyanate etc as ethylenically unsaturated compound which possesses the isocyanate group. It is desirable mercapto group in polymer, vis-a-vis amino group, hydroxy group and carboxyl group in addition, as for ethylenically unsaturated compound and acrylic acid chloride, methacrylic acid chloride or allyl chloride which possess glycidyl group and isocyanate group, 0.05 to 1 mole equivalent to add.

[0048] With this invention, oligomer or polymer of weight average molecular weight 500 to 100,000 which contains the carboxyl group and unsaturated double bond in intramolecular it designates that 10 to 90 weight% is contained in organic component as a feature.

[0049] When binder component is necessary, poly vinyl alcohol, polyvinyl butyral, methacrylic acid ester polymer, the acrylic acid ester polymer, acrylic acid ester-methacrylic acid ester copolymer and butyl methacrylate resin etc can be used as polymer. Also fact that refractive index increase of this binder component is done, is effective in the refractive index increase of photosensitive organic component.

[0050] With this invention it is important to add antioxidant, antioxidant, radical linkage prohibition action, scavenging action of triplet, It is something which has decomposition action of hydroperoxide.

[0051] Because photosensitive paste contains many glass micropar

分散状態で含有するので、露光光によるペースト内部の光散乱は避け難く、それに原因すると考えられるパターン形状の太りやパターン間の埋り(残膜形成)が発生しやすい。パターンの壁は垂直に切り立ち、矩形になることが望ましい。理想的には、ある露光量以下では現像液に溶解し、それ以上では現像液に不溶となることである。つまり、光散乱によって低い露光量で硬化しても現像液に溶解し、パターン形状の太りやパターン間の埋まりが解消され、露光量を多くしても解像できる範囲が広がる。

【0052】感光性ペーストに酸化防止剤を添加すると、酸化防止剤がラジカルを捕獲したり、励起された光重合開始剤や増感剤のエネルギー状態を基底状態に戻したりすることにより散乱光による余分な光反応が抑制され、酸化防止剤で抑制できなくなる露光量で急激に光反応が起こることにより、現像液への溶解、不溶のコントラストを高くすることができる。

【0053】具体的には、p-ベンゾキノ、ナフトキノ、パラキシロキノ、パラトルキノ、2, 6-ジクロロキノ、2, 5-ジアセトキシ-p-ベンゾキノ、2, 5-ジカブロキシ-p-ベンゾキノ、ヒドロキノ、p-t-ブチルカテコール、2, 5-ジブチルヒドロキノ、モノ-t-ブチルヒドロキノ、2, 5-ジ-t-アミルヒドロキノ、ジ-t-ブチル・パラクレゾール、ヒドロキノモノメチルエーテル、 α -ナフトール、ヒドラジン塩酸塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムオキサレート、フェニル- β -ナフチルアミン、パラベンジルアミノフェノール、ジ- β -ナフチルパラフェニレンジアミン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、ピクリン酸、キノンジオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ピロガロール、タンニン酸、トリエチルアミン塩酸塩、ジメチルアニリン塩酸塩、クペロン、(2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノレート)-2-エチルヘキシルアミノニッケル(II)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス[3-(tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、などが挙げられるがこれらに限定されない。本発明では、これらを1種または2種以上使用することができる。

【0054】酸化防止剤の添加量は、ペースト中に0.1~30重量%、より好ましくは、0.5~20%の範囲である。これらの範囲より少ない場合、現像液への溶解、不溶のコントラストができにくく、また、これらの範囲より多い場合、感光性ペーストの感度が低下し、多くの露光量を必要としたり、重合度が上がらずパターン形状が維持で

ticle component with dispersed form, it is difficult to avoid light scattering of paste inside due to exposure light, being buried (residual film formation) during getting fat and pattern of pattern which is thought that cause it does to that, is easy to occur. It cuts wall of pattern vertically and stands, it is desirable to become rectangular. Below a certain exposure dose it melts in developer in ideal, above that it is to become insoluble in developer. In other words, hardening with low exposure dose with light scattering, it melts in developer, getting fat of pattern and being buried between the pattern are cancelled, exposure dose is made many and, range which can be dissected spreads.

[0052] When antioxidant is added to photosensitive paste, contrast of melting and the insoluble to developer can be made high antioxidant due to fact that the photoreaction happens suddenly with exposure dose where trapping it does not do the radical, to be controlled, it cannot control excess photoreaction due to the scattered light by resetting energy state of photoinitiator and sensitizer which the excitation are done to ground state with antioxidant and becomes.

[0053] Concrete, p-benzoquinone, naphthoquinone, para-x ylo-quinone, para-toluquinone, 2,6-di chloro quinone, 2,5-di acetoxy-p-benzoquinone, 2,5-di mosquito professional K C. p-benzoquinone, hydroquinone, p-t-butyl catechol, 2,5-di butyl hydroquinone, mono t-butyl hydroquinone, 2,5-di-t-amyl hydroquinone, di-t-butyl* para cresol, hydroquinone monomethyl ether, α -naphthol, hydrazine hydrochloride, trimethyl benzyl ammonium chloride, trimethyl benzyl ammonium oxalate, phenyl- β -naphthyl amine, paraben di jpl1 amino phenol, di- β -naphthyl paraphenylene diamine, dinitrobenzene, tri nitrobenzene, picric acid, quinone dioxime, cyclohexanone oxime, pyrogallol, tannic acid, triethylamine hydrochloride, dimethyl aniline HCl salt, cupferron, (2, 2'-thio bis (4-t-octyl phenolate)-2-ethylhexyl amino nickel-(II), 4, 4'-thio bis-(3-methyl-6-t-butyl phenol), 2, 2'-methylene bis-(4-methyl-6-t-butyl phenol) and 2, 2'-thio bis-(4-methyl-6-t-butyl phenol), triethylene glycol-bis [3-(t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1,6-hexanediol-bis [(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], you can list 1,2,3-trihydroxy benzene and etc, but it is not limited in these. These one, two or more kinds you can use with this invention.

[0054] Addition quantity of antioxidant, is range of 0.1 to 30 weight %, more preferably and 0.5 to 20 % in paste. When it is less than these ranges, contrast of melting and insoluble to developer to be difficult to be possible, in addition, when it is more than these ranges, sensitivity of photosensitive paste to decrease, not to need many exposure dose, degree of polymerization not to rise not be

きなくなる。

【0055】また、紫外線吸収剤を添加することで、露光によるペースト内部の散乱光を吸収し、散乱光を弱めることができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、サリチル酸系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、インドール系化合物、無機系の微粒子酸化金属などが挙げられる。これらの中でもベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、インドール系化合物が特に有効である。これらの具体例としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、インドール系の吸収剤であるBONASORB UA-3901(オリエント化学社製)、BONASORB UA-3902(オリエント化学社製)SOM-2-0008(オリエント化学社製)などが挙げられるがこれらに限定されない。さらに、これら紫外線吸収剤の骨格にメタクリル基などを導入し反応型として用いてもよい。本発明では、これらを1種または2種以上使用することができる。

【0056】紫外線吸収剤は、添加量によって感光性ペースト被膜の透過限界波長および波長傾斜幅が変化するので注意を要する。透過限界波長および波長傾斜幅は、JIS B 7113に準じて次のように定める。膜厚50 μ mにおける感光性ペースト被膜の透過率が72%以上になる波長を高透過域、その限界に該当する波長を透過限界波長、膜厚50 μ mにおける感光性ペースト被膜の透過率が5%以下になる波長領域を吸収域、その限界に該当する波長を吸収限界波長とする。この透過限界波長と吸収限界波長との間隔を波長傾斜幅、波長傾斜幅の中心に該当する波長を透過限界波長とする。透過限界波長および波長傾斜幅は、一般の分光光度計を用いて測定することができる。

able to maintain the pattern it becomes.

[0055] In addition, by fact that ultraviolet absorber is added, it absorbs scattered light of paste interior due to exposure light, it is possible to weaken scattered light. As ultraviolet absorber, you can list benzophenone type compound, cyanoacrylate compound, salicylic acid compound, benzotriazole type compound, the indole compound and microparticle metal oxide etc of inorganic type. benzophenone type compound, cyanoacrylate compound, benzotriazole type compound and indole compound especially are effective even among these. As these embodiment, 2,4-di hydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,2'-di hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,2'-di hydroxy-4,4'-di methoxybenzophenone, 2,2'-di hydroxy-4,4'-di methoxy-5-sulfo benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-2'-carboxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone tri hydrate, 2-hydroxy-4-n-octoxy benzophenone, 2-hydroxy-4-octadecyloxy benzophenone, 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone and 4-dodecyloxy-2-hydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloxy) propoxy benzophenone, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butyl phenyl) benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chloro benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butyl phenyl)-5-chloro benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-n-octoxy phenyl) benzotriazole, the 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-di phenyl acrylate, 2-ethyl-2-cyano-3,3-di phenyl acrylate, you can list the BONASORB UA-3901(Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) supplied) and BONASORB UA-3902(Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) supplied) SOM-2-0008(Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) supplied) etc which are a absorbant of indole type, but it is not limited in these. Furthermore, it introduces methacrylyl group etc into skeleton of these ultraviolet absorber and it is possible to use as reacting form. These one, two or more kinds you can use with this invention.

[0056] Because as for ultraviolet absorber, transmission limiting wavelength and wavelength slope width of photosensitive paste coating change with addition quantity, caution is required. According to JIS B7113 following way it decides transmission limiting wavelength and the wavelength slope width. wavelength which designates wavelength region where transmittance of photosensitive paste coating which designates wavelength which designates wavelength where transmittance of photosensitive paste coating in film thickness 50 μ m becomes 72% or higher as high permeate zone, corresponds to limit as transmission limiting wavelength, in film thickness 50 μ m becomes 5% or lower as absorbing region, corresponds to limit is designated as absorption limit wavelength. wavelength which designates interval of this transmission limiting wavelength and absorption limit

【0057】透過限界波長は400nm以上であることが好ましい。より好ましくは、400nm以上436nm以下である。通常、フォトリソグラフィ技術に用いられる露光は、超高圧水銀灯のg線(436nm)、h線(405nm)、i線(365nm)を利用して露光がなされているが、h線およびi線は、感光性化合物(光重合開始剤や増感剤)による吸収が大きすぎ、表面層のみが露光され、下層が硬化不足となる。透過限界波長がこの範囲にあると、h線とi線付近の波長の光を吸収させることにより、g線の透過率を上げ、感光性ペーストの塗膜の下層まで十分硬化させることができる。また、透過限界波長がこの範囲にあり、かつ、波長傾斜幅が50nm以下であると、g線付近の波長のみの透過率を上げることができ、さらに好ましい。

【0058】紫外線吸収剤の添加量は、ペースト中に0.001~10重量%、より好ましくは、0.005~5%の範囲である。これらの範囲を外れると、透過限界波長および波長傾斜幅が変化し、散乱光の吸収能力が不足したり、露光光の透過率が下がり、感光性ペーストの感度が低下するので注意を要する。

【0059】また、本発明では、露光、現像の目印として有機系染料を添加することができる。染料を添加して着色することにより視認性が良くなり、現像時にペーストが残存している部分と除去された部分との区別が容易になる。有機染料としては、特に限定はされないが、焼成後の絶縁膜中に残存しないものが好ましい。具体的には]系染料、アントラキノ系染料、インジゴイド系染料、フタロシアニン系染料、カルボニウム系染料、キノンイミン系染料、メチン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ニトロソ系染料、ベンゾキノ系染料、ナフトキノ系染料、フタレイミド系染料、ペリノン系染料などが使用できる。特に、h線とi線付近の波長の光を吸収するもの、例えばベシックブルー等のカルボニウム系染料を選択すると、本発明の効果がより出やすくなり好ましい。有機染料の添加量は0.001~1重量%であることが好ましい。

【0060】感光性ペーストを基板に塗布する時の粘度を塗布方法に応じて調整するために有機溶媒が使用される。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ

wavelength as wavelength slope width, corresponds to midpoint of wavelength slope width is designated as transmission limiting wavelength. It can measure transmission limiting wavelength and wavelength slope width, making use of general spectrophotometer.

[0057] As for transmission limiting wavelength it is desirable to be a 400 nm or greater. It is a more preferably and a 400 nm or greater 436 nm or less. usually, exposure has done exposure which is used for the photolithography technology, g-line (436 nm) of ultrahigh pressure mercury lamp, making use of h-line (405 nm) and the i-line (365 nm), but as for h-line and i-line, absorption with the photosensitive compound (photoinitiator and sensitizer) be too large, only surface layer is exposed, bottom layer becomes the curing defect. When transmission limiting wavelength is this range, it increases transmittance of g-line by absorbing light of wavelength of h-line and i-line vicinity, fully can harden to bottom layer of coating of photosensitive paste. In addition, transmission limiting wavelength is this range, at same time when, wavelength slope width 50 nm or less, can increase transmittance only of wavelength of g-line vicinity, furthermore is desirable.

[0058] Addition quantity of ultraviolet absorber, is range of 0.001 to 10 weight%, more preferably and 0.005 to 5% in paste. When it deviates from these ranges, transmission limiting wavelength and wavelength slope width to change, the absorptive capacity of scattered light becomes insufficient, transmittance of exposure light to go down, because sensitivity of photosensitive paste decreases, caution is required.

[0059] In addition, with this invention, organic type dye can be added as mark of exposure and development. Adding dye, visual recognition becomes good by coloring, when developing the portion where paste has remained distinction with portion which is removed becomes easy. As organic dye, especially limitation is not done, but those which do not remain in insulating film after calcining are desirable.] type dye, anthraquinone type dye and indigoid dye, phthalocyanine type dye and the carbonium dye, quinone imine type dye and methine dye, quinoline dye and nitro dye, nitroso type dye and benzoquinone dye, naphthoquinone dye, you can use the phthalimide dye and perinone dye etc concretely. Especially, those which absorb light of wavelength of h-line and the i-line vicinity. When for example basic blue or other carbonium dye is selected, effect of this invention becomes easier and to be produced is desirable. As for addition quantity of organic dye it is desirable to be a 0.001 to 1 wt%.

[0060] When applying photosensitive paste to substrate, organic solvent is used in order to adjust viscosity according to application method. methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, methylethylketone, dioxane, acetone, the cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, γ-butyl lactone, bromobenzene, chlorobenzene, dibromobenzene,

ーブチルラクトン、ブromoベンゼン、クロロベンゼン、ジブromoベンゼン、ジクロロベンゼン、ブromo安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0061】感光性ペーストは、通常、紫外線吸収剤、酸化防止剤、無機微粒子、感光性有機成分、有機染料、分散剤、吸光剤、および溶媒などの各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。

【0062】ペーストの粘度は無機微粒子、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤など添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000～20万cps（センチ・ポイズ）である。例えば、基板への塗布をスピンコート法で行う場合は、2000～5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20μmを得るには、5万～20万cpsが好ましい。ブレードコーター法やダイコーター法などを用いる場合は、1万～5万cpsが好ましい。

【0063】感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0064】基板上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷法、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、ブレードコーターなどの方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0065】ここでペーストを基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としては、シランカップリング剤、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなど、あるいは有機金属例えば、有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後80～140℃で10～60分間乾燥することによって表面処理ができる。

【0066】塗布した後、露光装置を用いて露光を行う。露光装置としては、プロキシミティ露光機などを用いるこ

dichlorobenzene, bromo benzoic acid and the chloro benzoic acid etc and it can use organic solvent blend which contains one kind or more among these as organic solvent which this time is used.

[0061] usually, after in order to become specified composition, compounding the ultraviolet absorber, antioxidant, inorganic fine particle, photosensitive organic component, organic dye, dispersant, the light absorber, and solvent or other various component, with 3-roll mill and kneader the blending it does photosensitive paste, in uniform and produces.

[0062] Viscosity of paste is adjusted appropriately by addition proportion such as inorganic microparticle, thickener, organic solvent, plasticizer and precipitation prevention agent, but range is 2000 to 200,000 cps (centipoise). When it applies to for example substrate with spin coating method, 2000 to 5000 cps is desirable. one time applying with screen printing method, to obtain film thickness 10 to 20 μm, 50,000 to 200,000 cps is undesirable. When blade coating method and die coater method etc are used, 10,000 to 50,000 cps is desirable.

[0063] You explain concerning one example which does patterning making use of the photosensitive paste, but this invention is not limited in this.

[0064] On substrate, photosensitive paste is applied entire surface application, or partially. As application method, screen printing method, bar coater, roll coater, die coater and blade coater or other method can be used. You can adjust coating thickness, mesh of number of applications and screen, by choosing viscosity of paste.

[0065] When here paste is applied on substrate, it is possible to do the surface treatment of substrate in order to raise adhesion of substrate and the coated film. As surface treatment liquid, silane coupling agent, for example vinyl trichlorosilane, vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, tris (2-methoxyethoxy) vinyl silane, the γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane, γ-(methacryloxy propyl) trimethoxysilane, γ-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, γ-chloro propyl trimethoxysilane, γ-mercapto propyl trimethoxysilane and γ-aminopropyl triethoxysilane etc, or it is a organometal for example organotitanium, a organoaluminum and a organic zirconium etc. silane coupling agent or organometal with such as organic solvent, for example ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol and butyl alcohol are diluted in concentration of 0.1 to 5 % those which are used. surface treatment is possible next this surface treatment liquid after with such as spinner drying applying to uniform on substrate, 10 to 60 min by with 80 to 140 °C.

[0066] After applying, it exposes making use of exposure apparatus. As exposure apparatus, proximity exposure apparatus etc

とができる。また、大面積の露光を行う場合は、基板上に感光性ペーストを塗布した後に、搬送しながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。

【0067】露光後、露光部分と非露光部分の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行うが、この場合、浸漬法やスプレー法、ブラシ法で行う。現像液には、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を用いる。また、該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基などの酸性基をもつ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液としては水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム水溶液などが使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。

【0068】有機アルカリとしては、一般的なアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。

【0069】アルカリ水溶液の濃度は通常0.05～5重量%、より好ましくは0.1～1重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば可溶部が除去されず、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また非可溶部を腐食させるおそれがあり良くない。また、現像時の現像温度は、20～50℃で行うことが工程管理上好ましい。

【0070】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度は、ペーストや基板の種類によって異なるが、空気中、窒素、水素などの雰囲気中で焼成する。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。

【0071】焼成温度は400～1000℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合は、520～610℃の温度で10～60分間保持して焼成を行う。

【0072】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

【0073】【合成例】

化合物A(表1)の合成

グリシジルメタアクリレート、114g(0.8モル)にエチレンジアミン12g(0.2モル)を室温で滴下した

can be used. In addition, case it exposes large surface area, after applying photosensitive paste on the substrate while conveying, with exposure apparatus of small exposed surface area, it can expose big surface area by exposing.

[0067] After exposing, making use of solubility difference for developer of exposed part and the unexposed part, you develop, but in this case, it does with immersion method and the spray method and brush method. organic solvent where organic component in photosensitive paste is dissolvable is used to the developer. In addition, it is possible to add water in range where the dissolving power is not lost in said organic solvent. When compound which has carboxyl group or other acidic group in photosensitive paste exists, you can develop with aqueous alkali solution. You can use sodium hydroxide and sodium carbonate and calcium hydroxide aqueous solution etc as aqueous alkali solution, but because method which uses organic aqueous alkali solution is easier to remove the alkaline component when calcining it is desirable.

[0068] As organic alkali, general amine compound can be used. Concretely, you can list tetramethyl ammonium hydroxide, trimethyl benzyl ammonium hydroxide, monoethanolamine and diethanolamine etc.

[0069] Concentration of aqueous alkali solution is 0.05 to 5 weight % and more preferably 0.1 to 1 wt% usually. If alkali concentration is too low, soluble part is not removed, if alkali concentration is too high, exfoliating pattern part, in addition, insoluble part is a possibility of corroding and is not good. In addition, as for developing temperature when developing, on process control it is desirable to do with 20 to 50 °C.

[0070] It calcines next with sintering furnace. sintering atmosphere and temperature, it differs depending upon kinds of the paste and substrate, but in air, it calcines in nitrogen and the hydrogen or other atmosphere. As sintering furnace, sintering furnace of batch type and continuous type sintering furnace of belt type can be used.

[0071] It does sintering temperature with 400 to 1000 °C. Case patterning it does on glass substrate, 10 to 60 min keeping with temperature of 520 to 610 °C, it calcines.

[0072]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained concretely with Working Example. However, this invention is not something which is limited in this.

[0073] [synthesis example]

Synthesis of compound A (Table 1)

In glycidyl methacrylate and 114g(0.8 mole) ethylenediamine 12g(0.2 mole) was dripped with room temperature. After dripping,

。滴下後、80℃で撹拌を続け液体クロマトグラフィーを用いて、原料の消失を確認し、化合物Aを得た。

【0074】(実施例1)感光性ペーストは、ポリマ(メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、重量組成比50/50、重量平均分子量31,000):15重量部、感光性モノマ(表1の化合物A):15重量部を主体とし、それに光重合開始剤(2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン):4.8重量部、増感剤(2,4-ジエチルチオキサントン):1.2重量部、酸化防止剤(1,6-ヘキサジオール-ビス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]):3.0重量部、紫外線吸収剤(2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、吸収極大波長:320nm):0.5重量部および有機染料(ベーシックブルー26、吸収極大波長:592nm)0.01重量部の各成分を50℃に加熱しながら溶解し、その後、下記の無機微粒子70重量部を添加し、混練機で混練するという手順で作成した。粘度はγ-ブチロラクトンの量で調整したが、ペースト中の溶媒量は30%になるように調整した。膜厚50μmにおけるペーストの透過限界波長は420nm、波長傾斜幅は30nmであった。

【0075】無機微粒子としては、組成が、Li₂O:9%、SiO₂:22%、Al₂O₃:23%、B₂O₃:33%、BaO:4%、ZnO:2%、MgO:7%であるガラス微粒子を用いた。このガラス微粒子の平均屈折率は1.586、ガラス転移点、軟化点はそれぞれ476℃、519℃、平均粒子径は2.6μmである。

【0076】ソーダガラス基板に、スクリーン印刷により、感光性ペーストを均一に塗布した。塗布膜にピンホールなどの発生を回避するために塗布、乾燥を数回以上繰り返し行い、乾燥厚みが180μmになるように塗布した。途中の乾燥は80℃で10分間行った。その後、80℃で60分乾燥した。

【0077】次に、プラズマディスプレイ用の隔壁パターン形成を目的としたフォトマスク(ストライプ状パターン、パターンピッチ130μm、線幅20μm)を介して露光を行った。この時、該マスクが汚染されるのを防ぐため、マスクと塗膜面に100μmのギャップを設けた。その後、35℃に保持したモノエタノールアミンの0.3重量%水溶液をシャワーで180秒間かけることにより現像し、その後シャワースプレーを用いて水洗浄し、光硬化していないスペース部分を除去してガラス基板上にストライプ状の隔壁パターンを形成した。

【0078】隔壁パターンを顕微鏡で観察し、露光部の剥がれ、パターンの蛇行およびパターン間の埋まり(残膜)が発生しない最適露光量を調べ、表2に示した。

agitation was continued with 80 °C and disappearance of starting material was verified making use of liquid chromatography, the compound A was acquired.

[0074] (Working Example 1) While photosensitive paste, polymer (methyl methacrylate / methacrylic acid copolymer, weight composition ratio 50/50 and weight average molecular weight 31,000):15 parts by weight, designating photosensitive monomer (compound A of Table 1):15 parts by weight as the main component, photoinitiator (2-benzyl-2-di methylamino-1-(4-morpholino phenyl) butanone):4.8 parts by weight, sensitizer (2,4-di ethyl thioxanthone):1.2 parts by weight and antioxidant (1,6-hexanediol-bis [(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]):3.0 parts by weight, heating each component of ultraviolet absorber (2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-di phenyl acrylate, absorbance peak wavelength:320 nm):0.5 parts by weight and organic dye (basic blue 26 and absorbance peak wavelength:592 nm) 0.01 part by weight to the 50 °C to that it drew up with protocol that it melts, after that, adds below-mentioned inorganic microparticle 70 parts by weight, kneads with kneader. You adjusted viscosity at quantity of γ-butyrolactone, but in order to become 30%, you adjusted amount of solvent in paste. As for transmission limiting wavelength of paste in film thickness 50 μm with 420 nm, as for the wavelength slope width it was a 30 nm.

[0075] As inorganic microparticle, composition, used glass micro particle which is a Li₂O:9%, a SiO₂:22%, a Al₂O₃:23%, a B₂O₃:33%, a BaO:4%, a ZnO:2% and a MgO:7%. As for average index of refraction of this glass microparticle with 1.586, as for glass transition temperature and the softening point respective 476 °C, with 519 °C, as for average particle diameter it is a 2.6 μm.

[0076] On soda glass substrate, photosensitive paste was applied to uniform with screen printing. It applied in order to evade pinhole or other occurrence in coated film, dried, these several times repeatedly in order for dried thickness to become 180 μm, it applied. It dried middle with 80 °C 10 min. after that, 60 min it dried with 80 °C.

[0077] Next, through photomask (stripe pattern, pattern pitch 130 μm and linewidth 20 μm) which designates barrier pattern formation for plasma display as the objective, it exposed. In order this time, to prevent fact that said mask is polluted, the gap of 100 μm was provided in mask and paint film surface. You developed by with shower after that, 0.3 wt% aqueous solution of the monoethanolamine which is kept in 35 °C 180 second applying, water washing you did the after that making use of shower spray, you removed space portion which photocuring has not been done and formed barrier pattern of stripe on the glass substrate.

[0078] To observe barrier pattern with microscope, peeling of exposed part, serpentine of pattern and, being buried between pattern (residual film), You inspected optimum exposure dose

【0079】隔壁パターンの加工を終了したガラス基板を80℃で15分乾燥した後、560℃で15分焼成し隔壁を形成した。焼成により約30%程度の収縮が生じる。

【0080】（実施例2～6及び比較例1～4）感光性モノマーを表2に示すように変えた以外は、実施例1と同様に、隔壁パターンを形成し、顕微鏡で観察し、露光部の剥がれ、パターンの蛇行およびパターン間の埋まり（残膜）が発生しない最適露光量を調べ、表2に示した。

【0081】

【表2】

表2

	感光性モノマー	最適露光量 (mJ/cm ²)
実施例1	A (表1)	170
実施例2	B (表1)	150
実施例3	C (表1)	220
実施例4	D (表1)	250
実施例5	E (表1)	220
実施例6	F (表1)	170
比較例1	トリメチロールプロパントリアクリレート	3500
比較例2	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1500
比較例3	ビスフェノールA-EO付加物ジアクリレート	4000
比較例4	トリメチロールプロパントリアクリレート/ ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート/ エチレンオキサイド変成フタル酸アクリレートの 重量比23/10/7の混合物	3500

which does not occur, showed in Table 2.

[0079] Glass substrate which ends processing barrier pattern with 80 °C 15 min after drying, 15 min was calcined with 560 °C and barrier was formed. Contraction of approximately 30 % occurs due to calcining.

[0080] (Working Example 2 to 6 and Comparative Example 1 to 4) As shown photosensitive monomer in Table 2, other than changing, to form the barrier pattern to similar to Working Example 1, observe with microscope, peeling of the exposed part, serpentine of pattern and, being buried between pattern (residual film), You inspected optimum exposure dose which does not occur, showed in Table 2.

[0081]

[Table 2]

【0082】（実施例7）6枚の旭硝子社製ガラス基板PD200上に、ITOを用いて、ピッチ375μm、線幅150μmのスクリーン電極を形成した。また、それぞれの基板上に感光性銀ペーストを塗布した後に、フォトマスクを介したマスク露光、0.3%炭酸ナトリウム水溶液を用いた現像、580℃15分間の焼成工程を経て、線幅50μm、厚み3μmのバス電極を形成した。

【0083】次に、酸化鉛を75重量%含有する低融点ガラスの粉末を70%、エチルセルロース20%、テルピネオール10%を混練して得られたガラスペーストをスクリーン印刷により、それぞれの基板に対し、表示部分のバス電極が覆われるように50μmの厚みで塗布した後に、570℃15分間の焼成を行って前面誘電体層を形成した。

[0082] (Working Example 7) 6 on Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-0 55-3888) supplied glass substrate PD200, scan electrode of pitch 375 μm and linewidth 150 μm was formed making use of ITO. In addition, after applying photosensitive silver paste on respective substrate, it is through photomask mask exposure, development which uses 0.3 % sodium carbonate aqueous solution, Passing by baking step of 580 °C 15 min, bath electrode of linewidth 50 μm and thickness 3 μm was formed.

[0083] Next, powder of low melting point glass which lead oxide 75 wt% is contained kneading 70 %, ethyl cellulose 20 % and terpeneol 10 %, in order glass paste which it acquires for bath electrode of display part to be covered with screen printing, vis-a-vis respective substrate, after applying with thickness of the 50 μm, calcining 570 °C 15 min, it formed front surface dielectric layer.

【0084】前面誘電体層を形成したそれぞれの基板上に電子ビーム蒸着により保護膜として、厚み $0.5\mu\text{m}$ の酸化マグネシウム層を形成して前面板を6枚作製した。

【0085】次に、別の6枚のPD200上に感光性銀ペーストを塗布し、乾燥、露光、現像、焼成工程を経て、線幅 $50\mu\text{m}$ 、厚み $3\mu\text{m}$ 、ピッチ $250\mu\text{m}$ のアドレス電極を形成した。

【0086】次に、酸化ビスマス $75\text{重量}\%$ 含有する低融点ガラスの粉末を 60% 、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を $10\text{重量}\%$ 、エチルセルロース 15% 、テルピネオール 15% を混練して得られたガラスペーストをスクリーン印刷により、それぞれの基板に対し、アドレス電極が覆われるように $50\mu\text{m}$ の厚みで塗布した後に、 570°C 15分間の焼成を行って誘電体層を形成した。

【0087】各基板の誘電体層上に、実施例1~6に用いた感光性ペーストを使用し、フォトリソグラフィ法により隔壁を形成した。感光性ペーストをダイコーターを用いて乾燥後厚み $180\mu\text{m}$ になるように塗布した後に、開口部線幅 $30\mu\text{m}$ のフォトマスクを用いて露光し、次に、 $56\text{重量}\%$ のエタノールアミン水溶液中で現像し、さらに、 560°C で15分間焼成することにより、ピッチ $250\mu\text{m}$ 、線幅 $30\mu\text{m}$ 前後、高さ $130\mu\text{m}$ 前後の隔壁を形成した。

【0088】次に、隣り合う隔壁間に蛍光体を塗布した。蛍光体の塗布は、 256 カ所の穴(口径: $130\mu\text{m}$)が形成されたノズル先端から蛍光体ペーストを吐出するディスペンサー法により形成した。蛍光体は隔壁側面に焼成後厚み $25\mu\text{m}$ 、誘電体上に焼成後厚み $25\mu\text{m}$ になるように塗布した後に、 500°C で10分間の焼成を行った。

【0089】さらに、作製した前面基板と背面基板を封着ガラスを用いて封着して、 Xe 5% 含有の Ne ガスを内部ガス圧 66500Pa になるように封入した。さらに、駆動回路を実装してプラズマディスプレイを6組作製した。該プラズマディスプレイのスクリーン電極に電圧を印加して発光させた。その輝度計を用いて輝度を測定したところ、いずれのプラズマディスプレイも $250\text{cd}/\text{m}^2$ 以上と、良好な表示状態であった。

【0090】

【発明の効果】本発明の感光性ペーストは、高感度であり、厚膜のパターン加工を低い露光量で、短時間で行うことができ、ディスプレイ、回路材料などの厚膜、高精度のパターン加工が可能になり、精細性の向上、工程の簡略化が可能になる。特に、低コストでプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

[0084] Forming magnesium oxide layer of thickness $0.5\mu\text{m}$ on respective substrate which formed the front surface dielectric layer with electron beam vapor deposition as protective film, 6 it produced the front plate.

[0085] Next, another 6 photosensitive silver paste was applied on PD200, by drying, exposure, development and baking step passed, address electrode of linewidth $50\mu\text{m}$, the thickness $3\mu\text{m}$ and pitch $250\mu\text{m}$ was formed.

[0086] Next, powder of low melting point glass which bismuth oxide $75\text{wt}\%$ is contained the 60% , average particle diameter $0.3\mu\text{m}$ titanium dioxide powder $10\text{wt}\%$, ethyl cellulose 15% and terpineol 15% , Kneading, glass paste which it acquires, With screen printing, vis-a-vis respective substrate, in order for address electrode to be covered, after applying with thickness of $50\mu\text{m}$, calcining the 570°C 15 min, it formed dielectric layer.

[0087] On dielectric layer of each substrate, photosensitive paste which is used for Working Example 1 to 6 was used, barrier was formed with photolithography method. After drying in order to become thickness $180\mu\text{m}$ photosensitive paste making use of the die coater, after applying, it exposes making use of photomask of the opening linewidth $30\mu\text{m}$. You develop next in ethanolic aqueous solution of $0.5\text{wt}\%$. Furthermore, approximately pitch $250\mu\text{m}$ and linewidth $30\mu\text{m}$, approximately the height $130\mu\text{m}$ barrier was formed 15 min by calcining with 560°C .

[0088] Next, phosphor was applied between barrier which is adjacent. Application of phosphor formed phosphor paste from nozzle end where the hole (aperture: $130\mu\text{m}$) of 256 place was formed with dispenser method which discharges phosphor in order in septa side surface after calcining on thickness $25\mu\text{m}$ and the dielectric after calcining to become thickness $25\mu\text{m}$, after applying, calcined the 10 min with 500°C .

[0089] Furthermore, sealing front surface substrate and back surface substrate which are produced making use of sealing glass, in order to become inside gas pressure 66500Pa , it enclosed Ne gas of Xe 5% content. Furthermore, mounting drive circuit, 6 group it produced plasma display. imparting doing voltage in scan electrode of said plasma display, light emitting it did. When brightness was measured making use of brightness meter, each plasma display was the $250\text{cd}/\text{m}^2$ or higher and satisfactory display state.

[0090]

[Effects of the Invention] Photosensitive paste of this invention is high sensitivity, patterning of thick film with the low exposure dose, it is possible to do with short time, patterning of the display, circuit material or other thick film and high precision becomes possible, improvement of the fineness and simplification of step become possible. Especially, barrier of plasma display panel can be formed with low cost.

